

**INTERLAYER ADHESIVE FOR MULTILAYER PRINTED WIRING BOARD, COPPER FOIL
APPLIED WITH ADHESIVE AND PRODUCTION OF MULTILAYER PRINTED WIRING BOARD**

Patent Number: JP7202418
Publication date: 1995-08-04
Inventor(s): NAKAMICHI SEI
Applicant(s): SUMITOMO BAKELITE CO LTD
Requested Patent: ☐ JP7202418
Application Number: JP19930334374 19931228
Priority Number(s):
IPC Classification: H05K3/38 ; C09J7/02 ; C09J163/00 ; H05K3/46
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To simplify the production process while solving the problems of work environment, safety and health by employing a thermosetting and insulating interlayer adhesive containing specified wt.% of epoxy resin having molecular weight higher than a specified value or specified wt.% of epoxy based reactive diluent.

CONSTITUTION: The content of liquid epoxy resin or epoxy based reactive diluent is preferably set in the range of 10-50-wt.%. In order to sustain the thickness of insulation layer by decreasing the fluidity of resin at the time of molding while providing flexibility, 20-70wt.% of epoxy resin having molecular weight of 10000 or above is admixed as one more principle component. The thermosetting and insulating interlayer adhesive is then applied to the anchor face of a copper foil 1 and dried to produce a copper foil 3 applied with adhesive 2. An inner layer circuit board 5 having an inner layer circuit 4 is produced from a glass epoxy copper clad laminate and laminated, on the opposite sides thereof, with the copper foil 3 applied with adhesive and then it is thermally set to produce a four layer printed board 6.

(21)出願番号

特願平5-334374

(22)出願日

平成5年(1993)12月28日

(71)出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72)発明者 中道 聖

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住

友ベークライト株式会社内

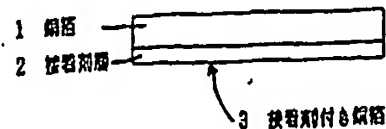
(54)【発明の名称】 多層プリント配線板用層間接着剤、該接着剤付き銅箔及びこれを用いた多層プリント配線板の製造方法

(57)【要約】

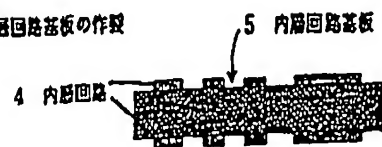
【構成】 接着剤中に、分子量10000以上のエポキシ樹脂20～70重量%及び液状エポキシ樹脂またはエポキシ系反応性希釈剤10～50重量%を含有した熱硬化型絶縁性層間接着剤、該接着剤を塗布した銅箔、及び、該接着剤付き銅箔を内層回路板にラミネートし、硬化させるてなる多層プリント配線板の製造方法。

【効果】 本発明の層間接着剤を塗布した接着剤付き銅箔は、ラミネート後硬化させるにより外層に銅箔を有する多層プリント配線板を製造することができるため、絶縁層形成および外層導電層形成に要する時間は非常に短縮化され、工程の単純化や低コスト化に貢献でき、更にガラスクロスを用いないため絶縁層を極薄にすることが可能である。また、液状エポキシまたは反応性希釈剤を添加していることから内層回路への埋め込み性に優れ、成形時の樹脂流れを抑える高分子エポキシを添加していることから絶縁層厚さを維持し可撓性を持った多層プリント配線板を形成することが可能である。

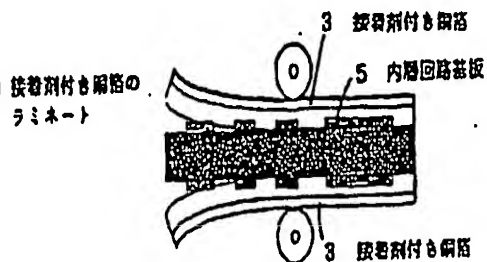
(a) 接着剤付き銅箔の作製



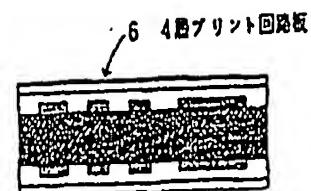
(b) 内層回路基板の作製



(c) 接着剤付き銅箔のラミネート



(d) 加熱硬化



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 接着剤全体に対して、分子量 10000 以上の高分子量エポキシ樹脂 20～70 重量%、及び液状エポキシ樹脂又はエポキシ系反応性希釈剤 10～50 重量%を含有する熱硬化型絶縁性層間接着剤。

【請求項 2】 請求項 1 記載の接着剤を銅箔に塗布してなることを特徴とする多層プリント配線板用層間接着剤付き銅箔。

【請求項 3】 請求項 2 記載の接着剤付き銅箔を内層回路基板にラミネートし、硬化させることを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、内層回路基板との密着力に優れ、しかも内層回路間への埋め込み性及びラミネート形成した外層回路の平滑性に優れ、プレス成形をしないで極めて簡易に低コストで作製できる多層プリント配線板用の材料及びそれを用いた多層プリント配線板の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、多層プリント配線板を製造する場合、回路作成された内層回路基板の上にガラスクロス基材にエポキシ樹脂を含浸して半硬化させたプリプレグシートを 1 枚以上重ね、更にその上に銅箔を重ね積層プレスにて加熱一体成形するという工程を経ている。しかし、この工程では積層プレスにて加熱加圧成形を行うため、膨大な設備と長い時間が必要である。また、プリプレグシートにガラスクロスを用いるため、層間厚さの極薄化が困難かつ高コストであった。近年、これらの問題を解決するため、積層プレスにて加熱一体成形を行わず、層間絶縁材料にガラスクロスを用いない、ビルドアップ方式による多層プリント配線板の技術が注目されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ビルドアップ方式による多層プリント配線板において、外層回路をアディティブ法により形成する方法が一般的であるが、無電解メッキの工程はメッキ銅の異常析出、膨れ、付着、メッキ液の分解等の問題があり、条件管理が難しい上に、前工程として接着剤表面の粗化が必要であるばかりかクロム酸等を用いるために最近では環境、安全衛生上問題になってきている。

【0004】 本発明は、熱硬化型絶縁性層間接着剤を塗布した銅箔を用いて多層プリント配線板を作製することにより、工程削減と作業環境および安全衛生面の問題解消を実現しながら、安定して外層銅箔回路を有する多層プリント配線板を製造するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために、本発明は、接着剤全体に対して、分子量 10000 以上の高分子量エポキシ樹脂 20～70 重量%、及び液

状エポキシ樹脂又はエポキシ系反応性希釈剤 10～50 重量%を含有する熱硬化型絶縁性層間接着剤、及び銅箔に前記層間接着剤を塗布した接着剤付き銅箔、更に、この接着剤付き銅箔を内層回路基板にラミネート後熱硬化させることにより一体化した多層プリント配線板に関するものである。

【0006】 本発明における多層プリント配線板を構成する層間接着剤はガラスエポキシ回路基板と同等の耐熱性、絶縁性、耐燃性をはじめとする諸特性を満足せねばならない。具体的にはビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等の多価フェノール類のエポキシ樹脂の他、多価アルコール類、脂環型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂を主成分として用いることができる。さらには耐燃性を付与するためにブロム化した上記エポキシ樹脂が用いられる。

【0007】 内層回路間への良好な埋め込み性を付与するために、上記エポキシ樹脂の主成分の一つとして液状のエポキシ樹脂又はエポキシ系反応性希釈剤を配合する。液状エポキシ樹脂は、エポキシ当量 200 程度のビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ビスフェノール A ノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。エポキシ反応性希釈剤としては一官能型のフェニルグリシジルエーテル、アルキルフェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル等、二官能型のレゾルシンジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル、ヘキサジオールジグリシジルエーテル等、あるいは三官能型のグリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル等が用いられる。

【0008】 これらの液状エポキシ樹脂又はエポキシ系反応性希釈剤は接着剤全体（樹脂、硬化剤及びその他の配合剤）に対して 20～70 重量%が好ましい。20 重量%より少量であると内層回路間への埋め込み性が不十分となりやすく、70 重量%より多いと低粘度になり過ぎて層間絶縁材料としての厚みを保つことが困難となる。

【0009】 また、成形時の樹脂流れを小さくし絶縁層の厚みを維持することと可撓性を持たせる目的で、もう一つの主成分として分子量 10000 以上の高分子量エポキシ樹脂を配合する。かかる高分子量のエポキシ樹脂としては、例えばビスフェノール A 型エポキシ樹脂やフェノールノボラック型エポキシ樹脂があげられる。この配合割合は接着剤全体に対して 10～50 重量%が好ましい。10 重量%より少量であると低粘度であるため外層回路の平滑性が劣り、層間絶縁材料としての厚みを保つことが困難となる。50 重量%より多いと逆に粘度が高くなり内層回路間への埋め込み性が悪くなる。

る。例えば、分子量400程度以上の固形のエポキシ樹脂、フェノール樹脂、イソシアネート化合物などである。更に、前記上記成分の他に、線膨張率、耐熱性、耐燃性などの向上のために、溶融シリカ、結晶性シリカ、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、マイカ、タルク、ホワイカーボン、Eガラス微粉末などを樹脂分に対して40重量%以下配合してもよい。40重量%より多く配合すると、接着剤の粘性が高くなり、内層回路間への埋め込み性が低下するようになる。さらに、銅箔や内層回路基板との密着力を高めたり、耐湿性を向上させるためにエポキシシランカップリング剤やボイドを防ぐための消泡剤や液状又は微粉末タイプの難燃剤の添加も可能である。

【0011】また、本発明に用いられるエポキシ樹脂硬化剤はアミン系硬化剤、アミド系硬化剤、イミダゾール系硬化剤またはこれらをエポキシアダクトしたものやマイクロカプセル化したものが選択される。例えばジエチレントリアミン等の脂肪族ポリアミン、イソホロンジアミン等の脂環族ポリアミンやジシアンジアミドまたはその誘導体や2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ブチルイミダゾール、2-アリルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4、5-ジヒドロキシメチルイミダゾールやこれらをシアノエチル化したものさらにはイミダゾール環中の第3級窒素をトリメリット酸等の有機酸で造塩したものなどが用いられる。

【0012】溶剤としては、接着剤を塗布し80℃～120℃で乾燥した後において、接着剤中に残らないものを選択しなければならない。例えば、アセトン、メチルエチルケトン、トルエン、キシレン、n-ヘキサン、メタノール、エタノール、メチルセルソルブ、エチルセルソルブなどが用いられる。層間接着剤付き銅箔は、接着剤成分を所定の溶剤に所定の濃度で溶解した接着剤ワニスを銅箔のアンカー面に塗工後80℃～120℃の乾燥を行なって接着剤中に溶剤が残らないようにして作製する。その接着剤層の厚みは15μm～120μmが好ましい。15μmより薄いと層間絶縁性が不十分となることがあり、120μmより厚いと層間絶縁性は問題ないが、作製が容易でなく、また多層板の厚みを薄くするという本発明の目的に合わなくなる。

【0014】 【実施例】

《実施例1》ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量6400、重量平均分子量30000）150重量部（以下、配合量は全て重量部を表す）とビスフェノールF型エポキシ樹脂（エポキシ当量175、大日本インキ化学(株)製 エピクロン830）120部とをMEKに攪拌しながら溶解し、そこへ硬化剤としてマイクロカプセル化2-メチルイミダゾール120重量部とシランカップリング剤（日本ユニカー(株)製 商品名：A-187）10部を添加して接着剤ワニスを作製した。

【0015】以下、図1に示す工程にて多層プリント配線板を作製した。前記接着剤ワニスを厚さ18μmの銅箔（1）のアンカー面に乾燥後の厚みが50μmとなるようにローラーコーターにて塗布、乾燥して接着剤（2）付き銅箔（3）を得た（a）。一方、ガラスエポキシ両面銅張積層板から内層回路（4）を有する内層回路基板（5）を作製し（b）、次いで、接着剤付き銅箔（3）を前記内層回路基板（5）の両面にラミネートし（c）、180℃で20分間加熱硬化させ4層プリント配線板（6）を得た（d）。

【0016】《実施例2》前記接着剤ワニスを厚さ18μmの銅箔のアンカー面に乾燥後の厚みが80μmとなるようにローラーコーターにて塗布し乾燥する以外は実施例1と全く同様にして多層プリント配線板を作製した。

【0017】《実施例3》厚さ35μmの銅箔を用いる以外は実施例1と全く同様にして多層プリント配線板を作製した。

【0018】《比較例1》ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量6400、重量平均分子量30000）の配合量を20部とすること以外は実施例1と全く同様にして多層プリント配線板を作製した。

【0019】《比較例2》ビスフェノールF型エポキシ樹脂（エポキシ当量175、大日本インキ株式会社製 エピクロン830）の配合量を30部とすること以外は実施例1と全く同様にして多層プリント配線板を作製した。

【0020】このようにして得られた多層プリント配線板は表1に示すような特性を有している。

【表1】

	外層銅箔の ピール強度 (KN/cm)	内層銅箔の ピール強度 (KN/cm)	絶縁抵抗 (Ω)		半田 耐熱性	耐 燃 性	表面 粗さ (μm)	埋 め 込 み 性
			常 態	煮沸試験後				
実施例1	1.9	1.0	10 ¹¹	10 ⁹	○	○	5	○
実施例2	2.0	0.9	10 ¹¹	10 ⁹	○	○	5	○
実施例3	2.5	1.0	10 ¹¹	10 ⁹	○	○	4	○
比較例1	2.0	0.9	10 ¹¹	10 ⁹	○	○	15	○
比較例2	2.0	0.8	10 ¹¹	10 ⁹	○	○	5	×

【0021】 (試験方法)

試験片(内層回路): 線間150μmピッチ、クリアランスホールφ1.0mm、黒処理済み銅箔
ピール強度、絶縁抵抗、表面粗さ: JIS C 6486
による

表面粗さの測定: 外層銅箔の表面粗さ、JIS B 0601のR_{max}を測定。

煮沸試験の条件: 100℃、2時間煮沸

半田耐熱試験: n=5で、全てが260℃、20秒以上で膨れが生じなかったものを○とした。

耐燃性: UL法94 V-0による

埋め込み性: 外層銅箔を剥離後、内層回路間への埋め込み性を目視によって判断した。埋め込まれているものを○とした。

【0022】

【発明の効果】本発明の方法に従うと、プリプレグと積層プレスを用いず、またメッキを施すことなく、ラミネート後熱硬化させることにより外層に銅箔を有する多層プリント配線板を製造することができるため、絶縁層形

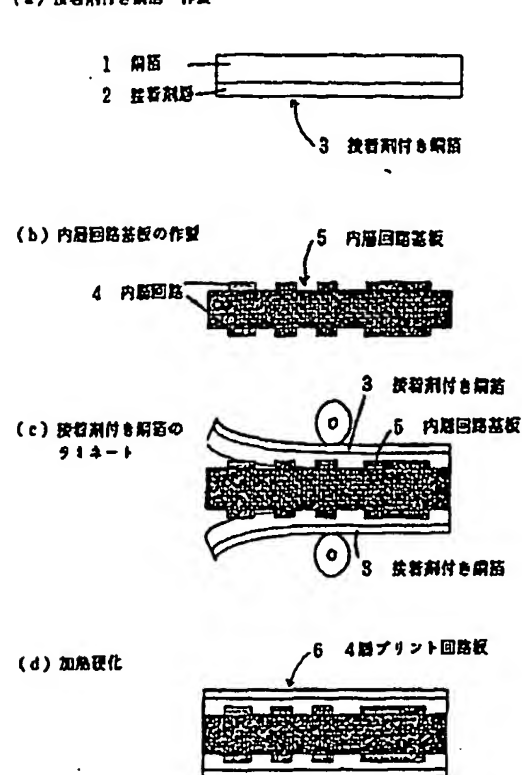
成および外層導電層形成に要する時間は非常に短縮化され、工程の単純化や低コスト化に貢献でき、更にガラスクロスを用いないため絶縁層を極薄にすることが可能である。また、液状エポキシ樹脂またはエポキシ系反応性希釈剤を添加していることから内層回路への埋め込み性に優れ、成形時の樹脂流れを抑える高分子量エポキシ樹脂を添加していることから可撓性を有し所定の絶縁層厚さを維持した多層プリント配線板を形成することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の多層プリント配線板の作製工程を示す概略断面図。

【符号の説明】

- 1 銅箔
- 2 接着剤層
- 3 接着剤付き銅箔
- 4 内層回路
- 5 内層回路基板
- 6 4層プリント回路板



【手続補正書】

【提出日】平成7年3月23日

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】 多層プリント配線板用層間接着剤、
該接着剤付き銅箔及びこれを用いた多層プリント配線板
の製造方法

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】

【実施例】

《実施例1》ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量6400、重量平均分子量30000）100重量部（以下、配合量は全て重量部を表す）とビスフェノールF型エポキシ樹脂（エポキシ当量175、大日本インキ化学(株)製 エピクロン830）80部とをMEKに攪拌しながら溶解し、そこへ硬化剤としてジシアンジアミド15部、硬化促進剤としてマイクロカプセル化2-メチルイミダゾール10重量部及びシランカップリング剤（日本ユニカー(株)製 商品名:A-187）5部を添加して接着剤ワニスを調製した。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

H05K 3/46

識別記号

庁内整理番号

F1

技術表示箇所

S 6921-4E

Partial translation of document D4

Paragraph [0010]

In the adhesive of the present invention, as the resin component, in addition to the liquid epoxy resin, or an epoxy-type reactive diluent and a high-molecular epoxy resin, another epoxy resin or a resin component that is reactive to epoxy resin may be added. For example, an isocyanate compound, a phenol resin or an epoxy resin, which is solid has a molecular weight of about 400 or more, can be used. Furthermore, other than the above-described components, 40 wt% or less in the resin components of fused silica, crystalline silica, calcium carbonate, aluminum hydroxide, alumina, mica, talc, white carbon, or an E-glass fine powder, may be added to improve thermal resistance, flame resistance and the coefficient of linear expansion. When the additive amount is more than 40 wt%, the viscosity of the adhesive increases, so that it becomes difficult to bury clearances between the internal-layer circuits with the adhesive.

Paragraph [0014]

<<Example 1>> 100 parts by weight of a bisphenol A-type epoxy resin (epoxy equivalent: 6400, weight-averaged molecular weight: 30000), and 80 parts by weight of a bisphenol F-type epoxy resin ("Epiclon 830" manufactured by DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INCORPORATED, epoxy equivalent: 175) were dissolved in MEK (methyl ethyl ketone) while agitating. Then, 15 parts by weight of dicyandiamide as a curing agent, 10 parts by weight of a micro-capsulated 2-methylimidazol as a curing accelerator and 5 parts by weight of a silane coupling agent ("A-187" manufactured by NIPPON UNICAR COMPANY LIMITED) were added to a resultant solution to obtain a adhesive varnish.

